

НАНЕСЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОРТОПЕДИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В.Н. Василец¹⁾, Ю.М. Шульга²⁾, С.А. Баскаков²⁾,
Г.Н. Савенков¹⁾, В.И. Пахалюк³⁾, М.П. Евстигнеев³⁾

¹⁾Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН,
Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия, vnvasilets@yandex.ru

²⁾Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, 14432, Московская обл., Россия

³⁾Севастопольский государственный университет, Севастополь, 299053, Россия

С целью увеличения износостойкости, снижения коэффициента трения и повышения биосовместимости полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, используемого в ортопедии, разработана методика нанесения на его поверхность тонких плёнок оксида графена (ОГ) с использованием плазмо-химической обработки в диэлектрическом барьерном разряде при атмосферном давлении. Химический состав и структуру поверхностного слоя образцов на каждой стадии процесса модифицирования анализировали с помощью Фурье ИК спектроскопии НПВО и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Механические характеристики, такие как износостойкость и коэффициент трения, измеряли до и после модифицирования, используя методики, специально разработанные для испытаний ортопедических изделий. Показано, что плазмоницированное нанесение графенового покрытия значительно улучшает эксплуатационные характеристики исследуемого полимера.

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности (СВМПЭ) наряду с металлическими сплавами широко используется при полном протезировании тазобедренного и коленного суставов. Однако изнашивание синтетического полимера в контакте с металлом суставного протеза может привести к тяжелым неблагоприятным последствиям. В частности, износ в паре СВМПЭ/металл может привести к высвобождению сверхмелких частиц полиэтилена в окружающие протез ткани. В результате проникновения таких полиэтиленовых частиц между протезом и костью начинается вызванная макрофагами резорбция кости вокруг протеза, что приводит к разбалтыванию компонентов протеза, и, в конечном итоге, к необходимости повторной операции. Одним из способов повышения износостойкости СВМПЭ является нанесение на его поверхность защитных покрытий. В данной работе предложена новая методика нанесения на поверхность СВМПЭ тонких плёнок оксида графена (ОГ) с использованием плазмо-химической обработки в диэлектрическом барьерном разряде при атмосферном давлении. В дополнении к защитным функциям графеноподобное покрытие приводит к повышению биосовместимости изделия [1]. Для исследования состава и структуры полученных покрытий использовали Фурье ИК спектроскопию и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. С помощью специально разработанных тестов измеряли износ и коэффициент трения модифицированных образцов в условиях, приближённых к реальным условиям эксплуатации ортопедических изделий.

Экспериментальная часть

Плоские образцы промышленно выпускаемого СВМПЭ (Chirulen 1020, POLY HI SOLIDUR, Германия) толщиной 5 мм и размером 15х15 мм² шлифовали с одной стороны перед модифицированием. Оксид графена (ОГ) готовили модифици-

рованным методом Хаммерса. Образцы СВМПЭ перед нанесением ОГ для повышения адгезии к покрытию обрабатывали в диэлектрическом барьерном разряде. Разряд зажигали подачей импульсного напряжения на высоковольтный электрод, покрытый кварцевым стеклом, (частота следования импульсов 1 кГц, амплитуда 15 кВ, длительностью импульса 5 мкс). Время обработки образцов варьировали от 60 до 300 сек. Тонкие плёнки ОГ наносили путем их осаждения на подложку из водно-спиртовых суспензий [2]. Типичная процедура подготовки суспензий для нанесения плёнок заключалась в смешивании ОГ (100 мг) с водой (100 мл) в стеклянной колбе и последующем ультразвуковом облучении в течение 30 мин при мощности 150 Вт.

ИК-спектры полного внутреннего отражения измеряли с помощью ИК Фурье спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 с приставкой НПВО в диапазоне 4000–675 см⁻¹. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра PHI-5500. Для возбуждения фотоэмиссии использовали Mg K_α излучение мощностью 300 Вт.

Для измерения износа и коэффициента трения модифицированных образцов применяли метод инверсии движений с возвратнопоступательным перемещением (ball-on-flat). Подвижным является плоский полимерный образец, погруженный в жидкость, находящуюся в камере, изготовленной из нержавеющей стали. Сопряженным верхним неподвижным образцом являлась сферическая головка эндопротеза тазобедренного сустава со стандартным диаметром шарика 28 или 32 мм, изготовленного из кобальтхромового сплава (CoCr). Нагрузка прикладывалась вертикально к шарiku через двуплечий рычаг. Величину нагрузки определяли расчетным методом. В качестве рабочей жидкости использовали раствор Рингера. Силу трения, на основании которой рассчитывали коэффициент трения, в исследуемой паре измеряли тарированным пруж-

жинным динамометром через определенное число циклов. Износ определяли гравиметрическим методом.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены фотографии исходного полимера (1а) и модифицированного путём плазмохимической обработки и нанесения ОГ (1б, 1в).

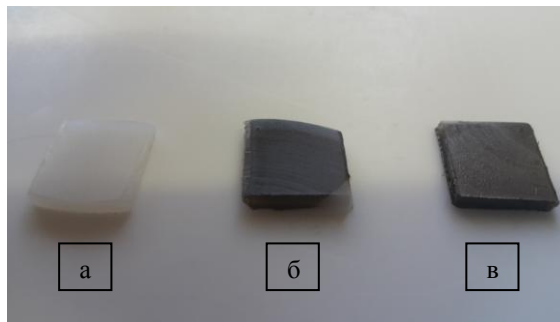


Рис. 1. Фотографии образцов СВМПЭ необработанного (а) и модифицированных путём плазменной обработки и нанесения оксида графена (б, в).

В ИК спектрах НПВО исходного образца наблюдали преимущественно линии поглощения, отвечающие валентным и деформационным колебаниям С-Н групп ($2918, 2850, 1463, 1472 \text{ см}^{-1}$). После обработки в течение 3-5 мин в плазме диэлектрического барьерного разряда в ИК спектре появлялись дополнительные линии 1720 и 1640 см^{-1} , приписываемые карбонильным и эфирным кислородсодержащим группам. Т.е. плазменная обработка в диэлектрическом барьерном разряде приводила к окислению поверхностного слоя образца и образованию полярных кислородсодержащих групп, которые способны повысить адгезию поверхности полимера к оксиду графена. При нанесении оксида графена на поверхность модифицированного СВМПЭ в ИК спектрах НПВО наблюдались характерные для ОГ линии в диапазоне $3200\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$, приписываемые валентным колебаниям гидроксильной группы. Полосу поглощения при 1730 см^{-1} приписывали к валентным колебаниям С=О в карбонильных группах и/или кетонах, а полосу поглощения при 1590 см^{-1} — к разрешенным колебаниям двойной связи углеродных сопряженных колец в базисной плоскости. Наблюдали также характерные для ГО: полосу поглощения при $1360\text{--}1380 \text{ см}^{-1}$ связываемую с колебанием связи С-ОН, полосу поглощения при $1220\text{--}1230 \text{ см}^{-1}$, связываемую с колебаниями эпоксидной группы С-О-С, и полосу по-

глощения при $1060\text{--}1080 \text{ см}^{-1}$, ассоциируемую обычно с фенил-гидроксильными группами. Таким образом, оксид графена, содержащий помимо всего прочего гидроксильные группы, может химически связываться с плазмообработанной подложкой путём, например, образования водородных связей ($\text{--C=O}+\text{H--O--}$).

В обзорном рентгеновском фотоэлектронном спектре исходного образца присутствовал в основном углеродный пик, а также слабый пик кислорода, отвечающий следовым количествам О. Плазмохимическая обработка, как и следовало ожидать, приводит к увеличению концентрации кислорода в слое, анализируемом методом РФС, до величины 15 ат. %. В спектре РФС высокого разрешения линия С1s исходного образца состояла из четко выраженного пика с максимумом при 285.0 эВ . Согласно литературным данным, пик с $E_{\text{св}} = 285.0 \text{ эВ}$ обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только другие атомы углерода. После плазмохимической обработки появлялся второй пик (287.0 эВ), который большинство авторов связывают с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, т.е. с эпиксидными ($>\text{C--O--C}<$) группами. Наконец, появление третьего пика (288 эВ) и четвертого (289 эВ) пиков можно приписать гидроксильным (О-Н) и карбонильным (--COOH) группам соответственно. Исследование механических характеристик образца до и после нанесения покрытия показало, что наличие слоя ГО на поверхности приводит к снижению коэффициента трения и повышению износостойкости образца СВМПЭ.

Заключение

С использованием плазмы диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении разработана методика формирования защитных плёнок оксида графена на образцы сверхвысокомолекулярного полиэтилена высокой плотности, широко используемого при протезировании тазобедренного и коленного суставов. Показано, что нанесение графенового покрытия значительно улучшает эксплуатационные характеристики исследуемого полимера.

Данная работа была частично выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-00069а.

Список литературы

1. Lingyan Feng, Li Wu, Xiaogang Qu. // Adv. Mater. 2013. 25. P. 168–186.
2. Шульга Ю.М., Василец В.Н., Баскаков С.А. и др. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. С. 1-5.

PLASMA CHEMICAL ASSISTED DEPOSITION OF GRAPHENE FILMS ON THE ORTHOPEDIC POLYMER MATERIALS

Victor N. Vasilets¹⁾, Yuri M. Shulga²⁾, Sergey A. Baskakov²⁾, Gennady N. Savenkov¹⁾, Vladimir I. Pakhaluk³⁾, Maxim P. Evstigneev³⁾.

¹⁾V.L. Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Moscow region, Russia, vvasilets@yandex.ru

²⁾Institute of Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432, Moscow region, Russia

³⁾Sevastopol State University, Sevastopol, 299053, Russia

Plasma chemical treatment in atmospheric DBD discharge was used to deposit graphene based films in order to improve wear resistance, friction characteristics and biocompatibility of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene widely used for orthopedic applications. Chemical composition and structure of the surface layer before and after modification were characterized by XPS and FTIR ATR spectroscopy. Significant improvement of surface mechanical characteristics was found after testing of the samples in the conditions similar to real orthopedic applications.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ ПОСЛЕ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ

А.А. Дешковская¹⁾, В.П. Комар²⁾, И.В. Скорняков²⁾

¹⁾Белорусский государственный экономический университет,
пр. Партизанский, 26, Минск, 220070, Беларусь

²⁾Институт физики им. Б.И. Степанова НАНБ,
пр. Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь

Метод ИК спектроскопии отражения (ИКСО) и многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) использовались для получения информации о наличии в стеклах ионно-синтезированных слоев с участием имплантированных примесей. Объект исследования – кварцевые стекла, имплантированные ионами Na^+ , Li^+ , In^+ ($E=60-200$ кэВ, $F=10^{16}-10^{18}$ (см⁻²)).

Введение

Ранее [1] на примере силикатных стекол простого и сложного элементного состава было показано, что с помощью ионной бомбардировки при соответствующем подборе энергий и флюенса можно вызвать не только сильные структурные изменения в приповерхностном слое стекла, но и фактически осуществить послойный синтез стекла в стекле. Позднее в этом направлении были проведены исследования с использованием широкого ряда примесей [2-6].

Поскольку ионная бомбардировка вызывает в стекле ряд различных по своей природе физико-химических процессов, для практического использования метода ионно-лучевой модификации в стеклотехнике необходимо иметь информацию не только о первоначальном состоянии поверхностного слоя стекла, но и о его способности реагировать на ионно-лучевые воздействия. Такая информация может быть получена на основе совместного анализа ИК спектров внешнего отражения (ИКСО) и ИК спектров многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) исследуемых стекол.

Получение подобной информации для кварцевых стекол при различных условиях ионно-лучевой модификации явилось целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Предмет исследования – кварцевые стекла марок «КИ», «КВ», «КУ», модифицированные ионной бомбардировкой. Стекла «КИ», «КВ», «КУ» отличаются по способу их получения и концентрации примесей металла и гидроксильных групп.

Опытные образцы представляли собой плоско-параллельные полированные пластинки. Бомбардирующие ионы: Na^+ , Li^+ , In^+ . Область энергий: 60-200 кэВ, флюенс $10^{16}-10^{18}$ (см⁻²).

Спектроскопическое исследование опытных образцов до и после ионно-лучевой модификации проводилось на основе анализа ИКСО и МНПВО.

Метод МНПВО особенно полезен, когда необходимо без разрушения образца получить информацию о свойствах тонких имплантированных слоев, находящихся на различной глубине от поверхности. Обычные спектры поглощения такую информацию дать не могут.

ИКСО исследуемых стекол были получены с помощью спектрофотометра «Perkin-Elmer-180» с приставкой для отражения излучения. Угол падения ИК излучения на образец равен 20°. При тех же условиях для сравнения регистрировался спектр отражения от неимплантированной стороны каждого образца.

Спектры МНПВО записаны на спектрофотометре «UR-20» с использованием в приставке призм из KRS-5 с углом 60°. Глубина проникновения ИК излучения для анализируемой полосы при 1140 см⁻¹ в спектре МНПВО составляла 1.03 мкм, для краев спектра при 400 и 1900 см⁻¹ соответственно 3 и 0.6 мкм.

Результаты и их обсуждение

Для решения поставленной задачи наибольший интерес представляет спектральная область 1900-400 см⁻¹, где проявляются частоты основных колебаний атомов в молекулах окислов.

В спектральной области 1900-400 см⁻¹ ИК спектры отражения кварцевых стекол всех трех типов («КИ», «КВ», «КУ») характеризуются двумя интенсивными полосами, а именно: более интенсивной с максимумом 1120-1122 см⁻¹ (валентные колебания связей Si-O-Si) и менее интенсивной с максимумом около 475 см⁻¹ (деформационные колебания связей Si-O). В спектрах МНПВО этим полосам внешнего отражения соответствуют полосы около 1140 и 485 см⁻¹.

Положение и интенсивность этих полос в спектрах отражения и МНПВО чувствительны к